

Helsinki 13.11.2003

E T U O I K E U S T O D I S T U S
P R I O R I T Y D O C U M E N T



Hakija
Applicant

Outokumpu Oyj
Espoo

REC'D. 28 NOV 2003
WIPO PCT

Patentihakemus nro
Patent application no

20021813

Tekemispäivä
Filing date

11.10.2002

Kansainvälinen luokka
International class

C22B

Keksinnön nimitys
Title of invention

"Menetelmä hopean poistamiseksi kuparikloridiliuoksesta"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä Patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims, abstract and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.

Pirjo Kalla
Tutkimussihteeri

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Maksu 50 €
Fee 50 EUR

Maksu perustuu kauppa- ja teollisuusministeriön antamaan asetukseen 1027/2001 Patentti- ja rekisterihallituksen maksullisista suoritteista muutoksineen.

The fee is based on the Decree with amendments of the Ministry of Trade and Industry No. 1027/2001 concerning the chargeable services of the National Board of Patents and Registration of Finland.

MENETELMÄ HOPEAN POISTAMISEKSI KUPARIKLORIDILIUKSESTA

Keksintö kohdistuu menetelmään hopean poistamiseksi kuparikloridi-liuoksesta kuparin talteenottoprosessissa. Menetelmän mukaisesti hopea poistetaan hienojakoisen kuparipulverin ja elohopean avulla. Hopean poisto tapahtuu ainakin kahdessa vaiheessa ja liuokseen johdetaan elohopeaa tietystä moolisuheteessa liuoksen hopeaan nähdien.

US-patentijulkaisussa 6,007,600 on kuvattu menetelmää kuparin valmistamiseksi hydrometallurgisesti kuparia sisältävästä raaka-aineesta kuten kuparisulfidirikasteesta. Menetelmän mukaisesti raaka-ainetta liuotetaan vastavirtaliuotuksena voimakkaalla natriumkloridi-kuparikloridi-liuksella useammassa vaiheessa kupari(I)kloridiliuoksen muodostamiseksi. Koska liuokseen jäää aina sekä kaksiarvoista kuparia että muista metallista muodostuvia epäpuhtauksia, suoritetaan liuokselle kaksiarvoisen kuparin pelkistys ja liuospuhdistus. Puhdas kuprikloridiliuos saostetaan natriumhydroksidin avulla kuprioksiduuliksi ja oksiduuli pelkistetään edelleen elementtikupariksi. Kuprioksiduulin saostuksen yhteydessä muodostuva natriumkloridiliuos käsitellään edelleen kloorialkalielektrolyysisä, josta saatavaa kloorikaasua ja/tai kloridiliuosta käytetään raaka-aineen liuotukseen, elektrolyysisä syntyvää natriumhydroksidia oksiduulisaostukseen ja syntyvää vetyä kuparin pelkistämiseen elementtikupariksi. US-patentijulkaisu 6,007,600 kohdistuu kuparin talteenottomenetelmään kokonaisuutena, mutta siinä ei ole tarkemmin kuvattu esimerkiksi hopean talteenottoa.

Kun kuparin raaka-aine liuotetaan siten, että kupari on kloridiliuoksessa yksiарvoisena, se tarkoittaa, että myös hopea on liuennut. Koska metallien ominaisuudet ovat lähellä toisiaan, pelkkä saostuserotus kuparipulverilla ei tuo riittävän hyvää lopputulosta, vaan hopean talteenotossa pitää käyttää myös muita menetelmiä.

Edellä kuvattussa US-patentin 6,007,600 mukaisessa menetelmässä kupro-kloridiliuoksesta saostetaan kuparioksidiulli natriumhydroksidin avulla. Kuparioksidiulilasotuksessa hopea saostuu kuparin mukana liuoksesta. Koska prosessissa on tarkoitus tuottaa LME-A-tason kuparia, on tärkeää,

5 että kuprokloridiliuoksen hopeataso vastaa LME-A-tason kuparin puhtausvaatimuksia. Esimerkiksi LME-A-tason katodikuparissa hyväksytävä hopean määrä on <25 ppm (BS 6017:1981). Jos kuparikloridiliuoksessa on esimerkiksi kuparia 60 g/L, hopean määrä pitää olla liuoksessa alle 1,5 mg/L, ettei saavutetaan vaadittava LME-taso.

10

US-patentijulkaisussa 5,487,819 kuvataan Intec Ltd:n kehittämää menetelmää kuparin valmistamiseksi hydrometallurgisesti kuparia sisältävästä raaka-aineesta kuten kuparisulfidirkasteesta. Menetelmän mukaisesti raaka-ainetta liuotetaan vastavirtaliuotuksena natriumkloridi-kuparikloridiliuoksella useammassa vaiheessa kupari(I)kloridiliuoksen muodostamiseksi. Muodostuneelle liuokselle suoritetaan myös hopean poisto. Ensin kuprokloridiliuos johdetaan alkuaineekuparin yli hopean saostamiseksi kuparin pinnalle. Tämän jälkeen liuos johdetaan elektrolyysikennoon, joka on varustettu sekoittimella. Kenno voi sisältää kuparianodin, jota ympäröi sylinterimäinen titaaniverkkokatodi, tai elektrodit voivat muodostua raemaisesta tai briketoidusta kuparista titaanikorissa. Liuokseen lisätään ionimuotoista elohopeaa ja katodille muodostuu Cu/Hg/Ag-amalgaami. Amalgaami liuotetaan väkevään kuprikloridiliuokseen, joka hajottaa amalgaamin kupri- ja elohopeaioneiksi. Kun liuosta laimennetaan, hopeakloridi saostuu ja sitä käsitellään termisesti metallisen hopean tuottamiseksi.

Intec Ltd:n websivulta löytyvässä artikkelissa "Intec Copper Sustainable Processing", 21 Dec. 2001, on kuvattu em. kuparin talteenottoprosessin nykyinen hopeanpoisto. Artikkelin mukaisesti kuparielektrolyysiin menevän 30 kuparikloridiliuoksen hopean poisto suoritetaan lisäämällä liukoista elohopeaa ja alumiinia emäliuokseen. Alumiini muodostaa liuoksen kuparin kanssa kuparisienen (copper sponge), jolla on suuri pinta-ala, joka puoles-

taan mahdollistaa hopean galvaanisen erotuksen liuoksesta amalgaamina. Amalgaami käsitellään kierrätettävän liukoisen elohopean tuottamiseksi, ja elohopea kierrätetään piirin alkuun. Hopea saadaan raakahopeana.

- 5 US-patentissa 4,124,379 on kuvattu menetelmä kuparin talteenottamiseksi hopeaa ja rautaa sisältävistä rikasteista kloridiliuotuksella. Hopeanpoisto-
kolonniin muodostetaan elohopeasta ja jostakin toisesta metallista kuten
kuparista, raudasta tai sinkistä amalgaami. Rauta ja sinkki yksinään pelkistäi-
sivät yksiarvoisen kuparin kokonaan liuoksesta, mutta kun ne muodostavat
10 elohopean kanssa amalgaamin, kupari sementoituu vain vähän. Kupari on
suositeltavin metalli ja sitä voidaan käyttää rakeiden muodossa, jotka
pääällystetään elohopealla. Kuprokloridiliuos johdetaan kolonniin kontaktiin
amalgaamin kanssa ja amalgaamin metalli korvautuu liuoksessa olevalla
hopealla. Hopea otetaan talteen hopean talteenottopiiressä, jossa suoritetaan
15 elohopean tislaus.

US-patentissa 5,487,819 kuvattu hopeaelektrolyysi titaaniverkkokatodeineen vaikuttaa hankalalta toteuttaa. Prosessin uudemmassa versiossa on elektrolyysi korvattu elohopean ja alumiinin lisäyksellä liuokseen. Puhtaan kuparin valmistuksessa pyritään kuitenkin välttämään kaikkien uusien ionien kuten alumiini-ionin tuomista liuokseen, koska ne yleensä vaativat myös oman poistoprosessinsa. US-patentissa 4,124,379 on kaksi vaihetta: kuparin (tai muun metallin) pääällystys elohopealla ja elohopean tislaus, joita ei nykyisin suositella ympäristöhygieenisistä syistä.

25 Nyt on kehitetty menetelmä hopean poistamiseksi kuprokloridiliuoksesta kuparin hydrometallurgisessa talteenottoprosessissa. Menetelmä on edellä kuvattuja menetelmiä yksinkertaisempi ja eikä se vaadi liukoisen elohopean ja kuparipulverin lisäksi muita lisääaineita syötettäväksi kuprokloridiliuokseen.

30 Keksinnön mukaiselle menetelmälle on ominaista, että hopean sementointi kuprokloridiliuoksesta tapahtuu vähintään kahdessa vaiheessa liukoisen

elohopean kanssa hienojakoisen kuparipulverin avulla. Hopean talteenotto-vaiheissa on saostusvaiheiden reaktoreissa hienojakoista kuparia, joka sementoi hopeaa liuoksesta. Tämä reaktio ei mene aivan loppuun asti, vaan kupari toimii saostuspintana myös elohopean avulla tapahtuvassa amalgaa-misaostuksessa. Ensimmäisessä amalgamaosastuvaiheessa liuokseen syötettävän elohopean moolisuhde liuoksessa olevaan hopeaan nähden säädetään olemaän luokkaa 0,5 - 2 ja toisessa vaiheessa moolisuhde eloho-pea:hopea säädetään olemaan vähintään 2. Kuprokloridiliuokseen jäenty elohopea saostetaan hienojakoisen kuparin avulla niin, että jatkokäsittelyyn 10 menevä liuos on elohopeavapaa. Sementoinnissa muodostunutta sakkaa ja siinä jäljellä olevaa hienojakoista kuparia kierrätetään hopeanpoistovaiheissa vastavirtaan liuoksen kulkusuuntaan nähden. Saostunut hopea-amalgaami käsitellään elohopean liuottamiseksi ja kierrättämiseksi takaisin hopean sementointivaiheisiin samalla kun hopea saostuu hopeakloridina.

15 Keksinnön olennaiset tunnusmerkit käyvät esille oheisista patentti-vaatimuksista.

Kuparin hydrometallurgisessa kloridiliuotukseen perustuvassa talteenotossa 20 on yleensä ensimmäisenä vaiheena sulfidisen kuparirikasteen liuotus, josta saatavassa liuoksessa kupari on pääosin yksiarvoisenä. Myös hopea liukee näissä olosuhteissa yksiarvoisena. Olipa liuoksen jatkokäsittelynä elektrolyysi tai kuparioksiduulisaostus, on edullista, että kaikki kupari on liuoksessa yksiarvoisena. Tämän vuoksi rikasteen liuotuksen jälkeen liuok-25 sesta erotetaan kaksiarvoinen kupari joko pelkistämällä tai saostamalla. Seuraavana prosessivaiheena on epäpuhtauksien (muiden metallien) erotta-minen ja hopean poisto voidaan nähdä yhtenä osana tästä vaihetta. Keksinnön mukainen hopean saostus amalgamina kuprokloridiliuoksesta 30 on yksinkertaista, sillä se ei vaadi erityisolosuhteita, vaan se voidaan suorittaa siinä lämpötilassa ja pH:ssa, missä liuos on tullessaan edellisestä prosessivaiheesta. Kaksiarvoisen kuparin poistovaiheesta tulevan liuoksen lämpötila on luokkaa 50 – 70°C ja pH alueella 1 – 5. Hopeanpoiston eri

vaiheissa käytettävät reaktorit ovat sekoitusreaktoreita. Vaihe voi käsittää yhden tai useamman reaktorin, vaikka keksinnön selityksessä puhutaan yksinkertaisuuden vuoksi vain yhdestä reaktorista vaihetta kohti. Hopeanpoisto voidaan suorittaa joko panoksina tai jatkuvatoimisesti. Erityisesti 5 liuoksen virtaus vaiheesta toiseen on edullista järjestää jatkuvatoimiseksi.

Hopeanpoiston ensimmäisenä vaiheena on edullisesti ainoastaan hienojakoisen kuparin avulla toimiva sementointivaihe. Tällöin pelkän kuparisementoinnin avulla voidaan liuoksen hopeataso pudottaa luokkaan 30 mg/l 10 ja samalla minimoidaan elohopean käyttö seuraavissa vaiheissa. Saostunut metallinen hopea voidaan pitää reaktorissa, kunnes kaikki kupari on liuennut ja puhtas, käytännössä yli 90 % hopeapulveri voidaan ottaa talteen reaktorista. Kuparisaostus toimii seuraavan reaktion mukaan:



15 Jos hopean määrä kuparin raaka-aineessa on vähäinen, esimerkiksi alle 30 mg/l, voidaan pelkällä kuparipulverilla suoritettava hopean saostusvaihe jättää kokonaan pois ja käyttää vain elohopean avulla suoritettavia sementointivaiheita.

20 Kuprokloridiliuos johdetaan hopeanpoiston toiseen vaiheeseen, joka suoritetaan elohopean avulla. Tätä voidaan kutsua myös ensimmäiseksi amalgaamisaostusvaiheeksi. Reaktorissa on mukana kuparia, joka sisältää myös kupariamalgaamia, joka on siirretty sinne hopeanpoiston myöhemmästä vaiheesta. Liuokseen johdetaan liukoista elohopeaa määrä, jonka moolisuhde on luokkaa 0,5-2, edullisesti 1, kuprokloridiliuoksessa olevan hopean määrään nähden. Pääosa liuoksen hopeasta saostuu tässä vaiheessa hopea-amalgaamina. Reaktioita voisi kuvata esimerkiksi seuraavasti:



Reaktioista nähdään, että kun hopea ja elohopea saostuvat liuoksesta hopea-amalgaamina, kupari samalla liukenee. Saostuma poistetaan reaktorista elohopean liuotusta ja hopean talteenottoa varten.

- 5 Kuprokloridiliuos johdetaan kolmanteen hopeanpoistovaiheeseen, jota voidaan kutsua myös toiseksi amalgaamisaostusvaiheeksi. Vaiheeseen johdettavan elohopean moolisuhde liuoksessa olevaan hopeaan nähden on vähintään kaksinkertainen, edullisesti viisinkertainen. Koska kuprokloridiliuoksen sisältämästä lienneesta hopeasta on jäljellä vain muutama
10 milligramma, alle kymmenen prosenttia, on tässä vaiheessa tarvittavan elohopean määrä kuitenkin pienempi kuin ensimmäiseen vaiheeseen syötettävä määrä. Myös tässä vaiheessa on reaktorissa hienojakoista kuparia, joka on syötetty sinne elohopeanpoistovaiheesta. Elohopea saostuu liuoksesta muodostaen kuparin pinnalle kupariamalgaamia, johon hopea
15 saostuu hopea-amalgaamina reaktoiden (2) ja (3) mukaisesti. Saostuma siirretään ensimmäiseen amalgaamisaostusvaiheeseen. Sementoinnin jälkeen kolmanesta vaiheesta poistuvan kuprokloridiliuoksen hopeapitoisuus on laskenut sellaiseen arvoon, että sen määrä lopputuotteessa on alle vaaditun LME-tason.
- 20 Jotta kuprokloridiliuokseen ei jäisi elohopeaa, suoritetaan liuokselle vielä elohopean poisto elohopeanpoistovaiheessa. Elohopea poistetaan hienoja-koisen kuparin avulla ja syötettävän Cu-pulverin määrä on luokkaa 100 g/l kun sen raekoko luokkaa alle 200 µm. Saostusvaiheissa käytettävä kupari
25 voi olla karkeampaakin, mutta silloin käytettävä määrä nousee suuremmaksi, koska saostuspinta vähenee raekoon kasvaessa. Reaktorin pohjalle laskeutuva kiintoaine kulkee vastavirtaan liuokseen nähden eli elohopean poistovaiheesta saatava kiintoaine kierrätetään kolmanteen hopeanpoisto-vaiheeseen ja sieltä edelleen toiseen vaiheeseen, josta se poistetaan
30 hopean ja elohopean erotusta varten.

Hopeanpoiston toisesta vaiheesta (ensimmäinen amalgaamisaostusvaihe) poistettava sakka sisältää pääosin hopea-amalgaamia, jossa on mukana vähän kuparia. Sakka liuotetaan laimeaan kloridiliuokseen hapettamalla. Hapettimena voidaan käyttää esimerkiksi vetyperoksidia H_2O_2 , happea O_2 tai 5 natriumhypokloriittia NaOCl. Liuotuksen aikana elohopea liukenee ja johdetaan elohopeakloridiliuoksesta takaisin sementointivaiheisiin. Hopea saostuu näissä olosuhteissa hopeakloridina ja johdetaan haluttuun jatkokäsittelyyn metallisen hopean taltenottamiseksi. Liuotusvaiheesta saatavan Hg-kloridiliuoksen pitoisuus säädetään moolisuhdeeltaan sopivaksi ennen kuin 10 se syötetään sementointivaiheisiin.

Keksintöä kuvataan vielä oheisen kaaviokuvan avulla, jossa kuva 1 on virtauskaavio eräästä keksinnön mukaisesta menetelmästä.

15 Kuvan 1 virtauskaavion mukaisesti kuprokloridiliuos johdetaan hopeanpoiston ensimmäiseen vaiheeseen I, jossa osa liuoksen hopeasta poistetaan pelkällä kuparipulverisaostuksella. Kuparipulveria johdetaan niin, että sen määrä on luokkaa 100 g/L, kun pulverin raekoko on alle 200 μm . Vaiheessa käytetty reaktori on sekoitusreaktori, josta sekä liuos että siihen sekoittunut 20 metallinen hopea voidaan johtaa seuraavaan vaiheeseen tai hopea erotetaan reaktorin pohjalta kuparin liuettua (ei tarkemmin kuvassa).

Vaiheesta I tuleva kuprokloridiliuos johdetaan vaiheeseen II, joka on 25 ensimmäinen amalgaamisaostusvaihe. Sinne syötetään myös liukoista elohopeaa esimerkiksi elohopeakloridin muodossa. Syötettävän elohopean määrä on moolisuhdeessa 0,5 - 2:1 liuoksen hopean määrään nähden. Viimeisessä hopeanpoistovaiheessa III saostunut hopea-amalgaami ja liukanematta jänyt kuparipulveri syötetään sementointivaiheeseen II kuprokloridiliuokseen nähden vastavirtaan. Yli 90 % liuoksessa vielä 30 olevasta hopeasta saostuu toisessa vaiheessa, ja hopea-amalgaami johdetaan hopean erotusvaiheeseen IV.

Erotusvaiheessa IV hopea-amalgaami liuotetaan laimeaan kloridiliuokseen hapettamalla liuosta. Hapetus voi tapahtua esimerkiksi natriumhypokloriitin avulla. Liuotuksen seurauksena elohopea liukenee elohopeakloridina ja hopea saostuu hopeakloridina. Elohopeakloridiliuos johdetaan takaisin 5 vaiheisiin II ja III. Jos amalgaamisakkaan on jäännyt liukenematon kuparia kun sakka johdetaan hapetus/liuotusvaiheeseen, kuparin tulo elohopeakloridiliuokseen ei haittaa prosessin kulkua.

- Kolmas hopeanpoistovaihe III eli toinen amalgaamisaostusvaihe toimii 10 samoin kuin ensimmäinenkin, mutta nyt liuokseen syötettävän elohopean ja liuoksessa olevan hopean moolisuuteeksi määritellään, että elohopean moolimäärä on vähintään 2, edullisesti 5 yhtä hopeamoolia kohti. Moolisuhde voi olla alueella 2 – 10. Hopeanpoiston viimeisestä osasta V tuleva saostuma siirretään myös tähän vaiheeseen. Vaiheesta poistuvan liuoksen 15 hopeapitoisuus on alle 1 mg/L, mikä vastaa valmiissa tuotteissa pitoisuutta <25 ppm. Liuoksesta saostuva hopea-amalgaami ja mahdollisesti liuknenematta jäännyt kuparipulveri johdetaan edelleen toiseen hopeanpoistovaiheeseen.
- Jotta kuprokloridiliuokseen ei jäisi elohopeaa, poistetaan elohopea liuoksesta 20 elohopeanpoistovaiheessa V johtamalla liuokseen hienojakoista kupari-pulveria. Syötettävän kuparipulverin määrä on luokkaa 100 g/l, kun pulverin raekoko on alle 200 µm. Liuoksessa oleva elohopea saostuu kuparin pinnalle reaktion (2) mukaisesti niin, että vaiheesta poistuvassa liuoksessa ei 25 käytännössä ole elohopeaa. Saostuma siirretään toiseen amalgaamisaostusvaiheeseen. Elohopean poiston jälkeen kuprokloridiliuos johdetaan liuospuhdistuksen muihin vaiheisiin.

Esimerkki 1

- 30 Hopean poistoa kuprokloridiliuoksesta tutkittiin jatkuvatoimisessa laboratoriopilotkokeessa. Hopean poisto tehtiin kolmessa vaiheessa sarjaan kytketyissä sekoitusreaktoreissa. Reaktoreissa oli panoksenä hienojakoista

kuparipulveria, jonka keskimääräinen reakoko oli 100 μm . Reaktorien tehollinen tilavuus oli 1,5 litraa. Syöttöliuoksena oli yhdenarvoisen kuparin väkevä kloridiliuos, jossa kuparipitoisuus oli 60 g/L ja natriumkloridipitoisuus noin 280 g/L. Liuosvirtaus oli 1,5 L/h ja lämpötila 60 °C. Syöttöliuoksen hopeapitoisuus oli 110 mg/L ja pH 3. Tavoitteena oli laskea liuoksen hopeapitoisuus arvoon alle 1 mg/L.

Ensimmäisessä vaiheessa hopean erotus liuksesta tehtiin sementoimalla sekoitusreaktorissa käyttämällä puhdasta kuparipulveripanosta. Tässä 10 saostusvaiheessa liuoksen hopeapitoisuus laski noin tasolle 30 mg/L.

Liuos, jonka hopeapitoisuus oli noin 30 mg/L ohjattiin toiseen vaiheeseen, jossa oli panos kuparipulveria sekoitusreaktorissa. Toiseen vaiheeseen syötettiin jatkuvasti myös 60 mg/L elohopeaa HgCl_2 -liuoksena, mikä vastaa 15 moolisuhdetta 1:1 syöttöliuoksen hopeapitoisuuteen nähden. Liuoksesta hopea ja elohopea saostuivat yhdessä muodostaen syöttösuhdetta vastaavaa AgHg-amalgaamia kuparipartikkeleiden pinnalle. Samalla kuparia liukeni liuokseen Cu^+ -ionina. Toisen vaiheen jälkeen liuoksen hopeapitoisuus oli noin 3 mg/L.

20

Liuos, jonka hopeapitoisuus oli noin 3 mg/L ohjattiin kolmanteen vaiheeseen, jossa oli panos kuparipulveria sekoitusreaktorissa. Kolmanteen vaiheeseen syötettiin jatkuvasti myös 30 mg/L elohopeaa HgCl_2 -liuoksena, mikä vastaa Hg:Ag-moolisuhdetta 5:1 syöttöliuoksen hopeapitoisuuteen nähden. 25 Liuoksesta elohopea saostui muodostaen CuHg -amalgaamikerroksen partikkelin pinnalle. Muodostunut CuHg -amalgaami sementoi liuoksesta hopeaa. Kolmannen hopeanpoistovaiheen jälkeen liuoksen hopeapitoisuus oli tavoitteen mukaisesti alle 1 mg/L.

Kaikissa kolmessa hopeanpoistovaiheessa kuparipanokset reaktoreissa voitiin hyödyntää sementointireaktioissa lähes loppuun asti. Liuossyöttöä voitiin siis teoriassa jatkaa niin kauan kuin reaktoreissa oli kuparia jäljellä. Käytännössä kokeen lopputua reaktoreissa olevassa kiintoaineessa oli 5 kuparia jäljellä alle 5 %.

Elohopean lisäksiin käytetty $HgCl_2$ -liuos oli valmistettu liuottamalla elohopeaa, hopeaa ja kuparia sisältänyttä sakkaa. Sakkaa muodostuu toisessa hopeanpoistovaiheessa, kun hopea ja elohopea saostuvat 10 kupripulverin pinnalle ja kupari samalla liukenee. Tämä sakka liuotetaan hapettaen laimeaan kloridiliuokseen, jolloin hopea saadaan talteen niukkaliukoisena hopeakloridina ($AgCl$) ja elohopea voidaan kierrättää $HgCl_2$ -liuksena hopeanpoiston saostusvaiheisiin. Jos sakka sisältää kuparia, se liukenee ja päättyy elohopean kanssa liuokseen ja edelleen hopeanpoiston 15 saostusvaiheisiin.

50 g sakkaa, jonka koostumus oli 65 % Hg, 25 % Ag ja 10 % Cu liuotettiin hapettaen 1 litraan 1 M HCl-liuokseen lämpötilassa 80 °C. Hapettimena käytettiin NaOCl-liuosta, jolla ylläpidettiin korkeaa hapetuspotentiaalia, yli 20 +800 mV (vs. AgCl/Ag). Metalleista elohopea sekä kupari liukenivat kahden-arvoisina ioneina liuokseen. Hopea muodosti kloridin kanssa hopeakloridia, joka on niukkaliukoinen laimeaan kloridiliuokseen. AgCl-sakka erottiin liuoksesta.

25 Kolmen hopeanpoistovaiheen jälkeen sarjaan oli kytketty vielä neljäs sekoitusreaktori, jossa oli panos kupripulveria sekoitusreaktorissa. Kupari sementoi liuokseen edellisissä vaiheissa jäänyttä elohopeaa, ja elohopean poiston jälkeen liuoksen Hg-pitoisuus oli alle 0,2 mg/L.

PATENTTIVAATIMUKSET

1. Menetelmä hopean poistamiseksi kuprokloridiliuoksesta kuparin talteenottoprosessissa, **tunnettu** siitä, että hopea poistetaan kuprokloridiliuoksesta liukoisena elohopean kanssa hienojakoisen kuparin avulla ainakin kahdessa vaiheessa, jolloin liuoksen eri vaiheisiin syötetään elohopeaa tietyssä moolisuhteessa liuoksen hopean määrään nähden, syntvä hopea-amalgaami saostetaan hienojakoisen kuparin pinnalle, amalgaami poistetaan liuoksesta elohopean ja hopean erottamista varten, jonka jälkeen liukoinen elohopea kierrätetään takaisin hopeanpoistoon ja saostunut hopeayhdiste käsitellään hopean talteenottamiseksi.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ensimmäisessä amalgaamisaostusvaiheessa elohopean ja hopean moolisuhde on 0,5– 2.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että toisessa amalgaamisaostusvaiheessa elohopean ja hopean moolisuhde on vähintään 2.
4. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että toisessa amalgaamisaostusvaiheessa elohopean ja hopean moolisuhde on välillä 2 – 10.
5. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hienojakoisen kuparin raekoko on alle 200 µm.
6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että syötettävän kuparipulverin määrä on luokkaa 100 g/L.

7. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kuparipulveri syötetään hopeanpoistovaiheiden jälkeiseen elohopeanpoistovaiheeseen, josta sitä siirretään vastavirtaan liuoksen virtaussuuntaan nähdien.
5
8. Jonkin edellä olevan vaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että saostunut hopea-amalgaami liuotetaan laimeaan kloridiliuokseen hapettimen avulla, jolloin elohopea liukenee elohopeakloridina ja hopea saostuu hopeakloridina.
10
9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, tunnettu, siitä, että hapettimena käytetään natriumhypokloriittia.
15
10. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, tunnettu, siitä, että hapettimena käytetään vetyperoksidia.
20
11. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, tunnettu, siitä, että hapettimena käytetään happea.
12. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että elohopeakloridi johdetaan takaisin hopean liuotukseen.
25
13. Jonkin edellä olevan vaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että hopeakloridi johdetaan hopean talteenottoon.
14. Jonkin edellä olevan vaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että väkevän kloridiliuoksen alkalikloridipitoisuus on vähintään 200 g/L.
30
15. Jonkin edellä olevan vaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että yksiarvoisen kuparin määrä puhdistettavassa liuoksessa on 30 – 100 g/L.

16. Jonkin edellä olevan vaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hopean poisto suoritetaan pH -arvossa 1- 5.
- 5 17. Jonkin edellä olevan vaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ennen elohopean avulla tapahtuvaa amalgamaostusta kuprokloridiliuoksesta poistetaan hopeaa hienojakoisen kuparin avulla.
- 10 18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että, kuparipulverin raekoko on alle 200 µm.
19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että syötettävän kuparipulverin määrä on luokkaa 100 g/L.

TIIVISTELMÄ

Keksintö kohdistuu menetelmään hopean poistamiseksi kloridipohjaisessa kuparin talteenottoprosessissa. Menetelmän mukaisesti hopea poistetaan hienojakaisen kupari-pulverin ja elohopean avulla. Hopean poisto tapahtuu ainakin kahdessa vaiheessa ja liuokseen johdetaan elohopeaa tietyssä moolisuhteessa liuoksen hopeaan nähdien.

Kuva 1

